

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-294997

(43)Date of publication of application : 21.10.2004

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/097

(21)Application number : 2003-090401

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.2003

(72)Inventor : ITO MUNEHARU

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner having good anti-offset properties and good environmental stability.

SOLUTION: The electrostatic charge image developing toner contains at least a binder resin, a colorant, a charge control resin and a release agent and has a volume average particle diameter of 4-7  $\mu$ m and an average circularity of 0.95-0.995, wherein an amount of a tetrahydrofuran-insoluble component is 10-60 wt.%, a content A of a component having a volatilization temperature of  $\leq 130^{\circ}$  C is  $\leq 100$  ppm, a content B of a component having a volatilization temperature of  $>130$  to  $180^{\circ}$  C is  $\leq 100$  ppm, A+B is  $\leq 150$  ppm and A/B is  $\leq 1.0$ .

**\* NOTICES \***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

Binding resin, colorant, electrification control resin, and a release agent are contained at least, and volume average particle diameter is 4-7 micrometers, The degrees of mean circle form are 0.95-0.995, and a tetrahydrofuran insoluble daily dose is 10 to 60 % of the weight, A toner for electrostatic charge image development whose A+B volatilization temperature is [ the content A of an ingredient 130 \*\* or less ] 100 ppm or less, volatilization temperature is higher than 130 \*\*, the content B of an ingredient 180 \*\* or less is 100 ppm or less, and is 150 ppm or less and whose A/B is 1.0 or less.

[Claim 2]

The toner for electrostatic charge image development according to claim 1 whose acid value is 10 or less mgKOH/g and whose base number is 5 or less mgHCl/g.

[Claim 3]

The toner for electrostatic charge image development according to claim 1 or 2 whose release agent is a polyfunctional ester compound.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the toner for electrostatic charge image development which, more particularly, has good offset-proof nature and good environmental stability about the toner for electrostatic charge image development.

[0002]

Although many methods are conventionally known as a xerography, After generally use a photoconductivity substance, forming an electric latent image on a photo conductor by various means, developing negatives with a toner, making this latent image into a visible image subsequently and transferring a toner image to transfer materials, such as paper, if needed, with a pressure etc., a toner image is established on a transfer material and a copy is obtained.

Conventionally, after carrying out melt kneading of the colorant which generally consists of a color or paints into thermoplastics and distributing it uniformly, the toner used for these purposes was pulverized with the fine grinding device, classified the pulverizing thing with the classifier and has been manufactured. Not only the yield of a desired toner falls by a classification, but in this manufacturing method, since the shape of the obtained toner being an infinite form and the colorant distributed in resin are exposed to a particle surface, electrification quantity may become uneven and fogging may occur.

[0003]

In order to solve these problems, the manufacturing method of the toner by the various polymerizing methods including a suspension polymerization method is proposed. In a suspension polymerization method, a polymerization nature monomer, colorant and a polymerization initiator, and also if needed For example, a cross linking agent, After making a charge controlling agent and other additive agents dissolve or distribute uniformly and considering it as a monomer composition, this monomer composition was distributed using the medium containing a dispersion stabilizing agent, for example, an agitator suitable in the aqueous phase, and the particle toner which makes a polymerization reaction perform simultaneously and has desired particle diameter has been obtained. In this manufacturing method, since the particle size distribution of the toner obtained is comparatively narrow, even if it skips or classifies a classification process, a toner can be obtained with high yield. Since colorant can be included inside particles, the toner which has uniform electrification quantity is obtained.

In recent years, advanced features are progressing in the printer and the copying machine, and there is a request of improvement in the speed simultaneously with high-resolution-izing. For this reason, to be established at low temperature so that it can respond to high resolution-ization to a toner and can

respond to diameter[ of a granule ]-izing of particle diameter, the narrowing of particle size distribution, and improvement in the speed is demanded.

[0004]

To JP,11-344829,A, number average particle diameters are small, particle size distribution is narrow to it, and the high toner of circularity is indicated. However, there was a problem that this toner had insufficient fixing at low temperature, and environmental durability was also bad. In order to improve the fixability in low temperature, it is effective to lessen to reduce the glass transition temperature of binding resin and a tetrahydrofuran insoluble daily dose.

[0005]

In JP,2002-328488,A, the polymerization toner which carried out multiple-times addition of the polymerization initiator, and polymerized the polymerization nature monomer composition containing an ester system wax and whose tetrahydrofuran insoluble daily dose is 5 to 50 % of the weight is indicated. However, there was a problem that fixing at low temperature is not only insufficient, but this toner was inferior to environmental durability since the glass transition temperature of binding resin is high although there are few tetrahydrofuran insoluble daily doses.

[0006]

The toner with narrow particle size distribution and a high degree of sphericity is indicated by JP,2002-296834,A. However, this toner had resolution and insufficient environmental stability.

[0007]

[Patent documents 1]

JP,11-344829,A

[Patent documents 2]

JP,2002-328488,A

[Patent documents 3]

JP,2002-296834,A

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

Therefore, the purpose of this invention is to provide the toner for electrostatic charge image development which has good offset-proof nature and good environmental stability.

[0009]

[Means for Solving the Problem]

This invention persons acquired knowledge that a toner which made a specific range volume average particle diameter ( $D_v$ ), the degree of mean circle form, a tetrahydrofuran insoluble daily dose, and content of an ingredient that has a specific volatilization temperature could attain the above-mentioned purpose, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned purpose should be attained.

[0010]

This invention is made based on the above-mentioned knowledge, and at least Binding resin, Colorant, electrification control resin, and a release agent are contained, and volume average particle diameter is 4-7 micrometers, The degrees of mean circle form are 0.95-0.995, and a tetrahydrofuran insoluble daily dose is 10 to 60 % of the weight, Volatilization temperature is [ the content A of an ingredient 130 \*\* or less ] 100 ppm or less, volatilization temperature is higher than 130 \*\*, the content B of an ingredient 180 \*\* or less is 100 ppm or less, and A+B is 150 ppm or less, and A/B provides a toner for electrostatic charge image development which is 1.0 or less.

The above-mentioned toner for electrostatic charge image development has good offset-proof nature and good environmental stability.

As for the above-mentioned toner for electrostatic charge image development, it is preferred that acid value is 10 or less mgKOH/g, and it is preferred that a base number is 5 or less mgHCl/g.

As for a release agent, it is preferred that it is a polyfunctional ester compound.

[0011]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, the toner for electrostatic charge image development of this invention is explained.

The toner for electrostatic charge image development of this invention contains binding resin, colorant, electrification control resin, and a release agent at least.

The resin widely used for the toner as an example of binding resin from the former, such as polystyrene, a styrene butyl acrylate copolymer, polyester resin, and an epoxy resin, can be mentioned.

[0012]

As colorant, all colorant and colors besides carbon black, titanium black, magnetic powder, oil black, and a titanium white can be used. As for black carbon black, that whose primary particle diameter is 20–40 nm is used suitably. When particle diameter is in this range, since carbon black can be uniformly distributed in a toner and fogging also decreases, it is desirable.

[0013]

When obtaining full color toner, a yellow coloring agent, a magenta coloring agent, and cyanogen colorant are usually used.

As a yellow coloring agent, compounds, such as azo colorant and condensed multi-ring system colorant, are used, for example. Specifically, the C.I. pigment yellow 3, 12, 13, 14, 15, 17, 62, 65, 73, 83, 90, 93, 97, 120, 138, 155, 180, 181, and 185 and 186 grades are mentioned.

As a magenta coloring agent, compounds, such as azo colorant and condensed multi-ring system colorant, are used, for example. Specifically The C.I. pigment red 31, 48, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 144, 146, 149, 150, 163, 170, 184, 185, 187, 202, and 206, 207, 209, 251, and C.I. pigment violet 19 grade are mentioned.

As cyanogen colorant, a copper-phthalocyanine compound and its derivative, an anthraquinone compound, etc. can be used, for example. Specifically, the C.I. pigment blues 2, 3, 6, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 16, and 17 and 60 grades are mentioned.

The quantity of colorant is one to 10 weight section preferably to binding resin 100 weight section.

[0014]

As electrification control resin, the thing of 2,000–50,000 has preferred weight average molecular weight, the thing of 4,000–40,000 is still more preferred, and the thing of 6,000–35,000 is the most preferred. When there is a tendency which offset generates as the weight average molecular weight of electrification control resin is less than 2,000 and 50,000 is exceeded conversely, there is a tendency for fixability to worsen.

The glass transition temperature of electrification control resin is 40–80 \*\* preferably, is 45–75 \*\* still more preferably, and is 45–70 \*\* most preferably. When there is a tendency for the preservability of a toner to worsen that glass transition temperature is less than 40 \*\* and it exceeds 80 \*\*, there is a tendency for fixability to fall.

The quantity of the electrification control resin mentioned above is usually 0.01 to 30 weight section to binding resin 100 weight section, and is 0.3 to 25 weight section preferably.

[0015]

As a release agent, for example Low molecular weight polyethylene, low molecular weight polypropylene, Polyolefine waxes, such as low-molecular-weight polybutylene; Candelilla, Vegetable system natural wax, such as carnauba, rice, haze wax, and a jojoba; Paraffin, Synthetic waxes, such as petroleum system waxes, such as micro crystalline and petrolatum, and a denaturation wax; Fischer Tropsch wax of those; Pentaerythritol tetra Millis Tait, Polyfunctional ester compound [, such as pentaerythritol tetra palmitate and dipentaerythritol hexa Millis Tait, ]; etc. are mentioned.

A release agent can be used combining one sort or two sorts or more.

[0016]

Also in the above-mentioned release agent, a polyfunctional ester compound is preferred. In the DSC curve measured with a differential scanning calorimeter also in these, Since the toner which the endothermic peak temperature at the time of temperature up is preferred, and excels [ ester compounds / which are in the range of 50–80 \*\* most preferably 40–100 \*\* still more preferably / 30–150 \*\* of / polyfunctional ] in the fixing-detachability balance at the time of fixing is obtained, it is desirable. Especially, a molecular weight is 1000 or more, five or more weight sections dissolve to styrene 100 weight section at 25 \*\*, and since that whose acid value is 1 or less mgKOH/g shows an effect remarkable in a fixing temperature fall, it is still more preferred. Especially as such a polyfunctional ester compound, dipentaerythritol hexa Millis Tait is preferred. Endothermic peak temperature means the value measured by ASTM D3418–82.

The quantity of a release agent is usually three to 20 weight section to binding resin 100 weight section, and is five to 15 weight section preferably.

[0017]

The particle toner which constitutes the toner for electrostatic charge image development of this invention can be made into the what is called core shell type (or it is also called a "capsule type".) particles obtained combining two polymers which are different in the inside (core layer) and the exterior (shell layer) of particles. By the substance which has softening temperature higher than it covering internal (core layer) low softening point material in core shell type particles, since low-temperature-izing of fixing temperature and the prevention from condensation at the time of preservation can be balanced, it is desirable.

Usually, the core layer of this core shell type particle comprises said binding resin, colorant, electrification control resin, and a release agent, and a shell layer comprises only binding resin.

[0018]

Although the wt. ratio in particular of the core layer of core shell type particles and a shell layer is not limited, it is usually used by 80 / 20 – 99.9/0.1.

By making the rate of a shell layer into a mentioned range, the preservability of the toner for electrostatic charge image development and the fixability in low temperature can be combined.

[0019]

0.003–0.5 micrometer of average thickness of the shell layer of core shell type particles is 0.001–1.0 micrometer usually 0.005–0.2 micrometer more preferably. If thickness becomes large, fixability will fall, and when it becomes small, there is a possibility that preservability may fall. No surfaces need to be covered by the shell layer and, as for the core particle which forms core shell type particle toner, a part of surface of the core particle may be covered by the shell layer.

The diameter of a core particle of core shell type particles, and the thickness of a shell layer, It can obtain by measuring directly the size and shell thickness of particles which were chosen from the observation photograph at random, when it can observe with an electron microscope, When it is difficult to observe a core and shell with an electron microscope, it can calculate from the quantity of the monomer which forms the shell used for the particle diameter and the toner production for electrostatic charge image development of the core particle.

[0020]

The volume average particle diameter  $D_v$  is 4–7 micrometers, and the coloring particle which constitutes the toner for electrostatic latent image development of this invention is 5–7 micrometers preferably. The mobility of a toner becomes it small that  $D_v$  is less than 4 micrometers, fogging may occur, a transfer residue may occur, or cleaning nature may fall, and if it exceeds 7 micrometers, fine line reproducibility may fall.

[0021]

The ratios ( $D_v/D_p$ ) of the volume average particle diameter ( $D_v$ ) and number average particle

diameters (Dp) are 1.0–1.3 preferably, and the particle toner which constitutes the toner for electrostatic charge image development of this invention is 1.0–1.2 still more preferably. If Dv/Dp exceeds 1.3, fogging may occur.

The volume average particle diameter and number average particle diameters of particle toner can be measured using a multi-sizer (made by Beckman Coulter) etc., for example.

[0022]

The degrees of mean circle form measured by a flow type particle image analysis apparatus are 0.95–0.995, and the particle toner which constitutes the toner for electrostatic charge image development of this invention is 0.96–0.995 preferably. Fine line reproducibility is inferior in the degree of mean circle form being less than 0.95 also in any under L/L environment, N/N environment, and H/H environment (temperature: 10 \*\*, humidity:20%) (temperature: 23 \*\*, humidity:50%) (temperature: 35 \*\*, 80% of humidity).

This degree of mean circle form can be made into a mentioned range comparatively easily by manufacturing using a phase inversion emulsification method, a dissolution suspension method, the polymerizing method (a suspension polymerization method and an emulsion polymerization method), etc.

[0023]

In this invention, circularity is defined as a value which \*\* (ed) the boundary length of the circle which has the same project area as a particle image by the boundary length of the projection image of particles. The degree of mean circle form in this invention is used as a simple method of expressing the shape of particles quantitatively, and is an index which shows the degree of unevenness of a toner. This degree of mean circle form serves as such a small value that 1 is shown and the shape of surface type of particle toner becomes complicated, when a toner is a perfect globular form. The degree of mean circle form (Ca) is the value calculated by the following formula.

[0024]

[Equation 1]

$$\text{平均円形度 (Ca)} = \left( \sum_{i=1}^n (C_i \times f_i) \right) / \sum_{i=1}^n (f_i)$$

[0025]

In the above-mentioned formula, n is the number of particles which asked for the circularity Ci.

In the above-mentioned formula, Ci is the circularity of each particle computed by a following formula based on circumference length measured about each particle of a particle group of a 0.6–400-micrometer projected area diameter.

A boundary length of the boundary length / particle projection image of a circle equal to a project area of circularity (Ci) = particles

In the above-mentioned formula, fi is the frequency of particles of the circularity Ci.

The above-mentioned circularity and the degree of mean circle form can be measured using the Sysmex Corp. make flow type particle image analysis apparatus "FPIA-2100", "FPIA-2000", etc.

[0026]

A tetrahydrofuran insoluble daily dose is 10 to 60 % of the weight, and, as for a toner for electrostatic charge image development of this invention, it is preferred that it is 10 to 50 % of the weight. Hot offset occurs that a tetrahydrofuran insoluble daily dose is less than 10 % of the weight, and on the other hand, if it exceeds 60 % of the weight, fixability will fall.

A tetrahydrofuran insoluble daily dose can be measured by a below-mentioned method.  
[0027]

As for a toner for electrostatic charge image development of this invention, it is preferred that the content A of an ingredient 130 \*\* or less is 100 ppm or less, and volatilization temperature is 80 ppm or less, and it is still more preferred that it is 50 ppm or less. A toner for electrostatic charge image development of this invention has a volatilization temperature higher than 130 \*\*, as for the content B of an ingredient 180 \*\* or less, it is preferred that it is 100 ppm or less and is 80 ppm or less, and it is still more preferred that it is 50 ppm or less.

If content of an ingredient 130 \*\* or less exceeds 100 ppm in volatilization temperature, it will become easy to generate hot offset and a bad smell will occur at the time of fixing. If volatilization temperature is higher than 130 \*\* and content of an ingredient 180 \*\* or less exceeds 100 ppm, printing density and environmental durability will fall.

A+B is 150 ppm or less and is 100 ppm or less preferably. A/B is 1.0 or less and is 0.8 or less preferably.

If A+B exceeds 150 ppm, environmental durability will worsen. It becomes it easy to generate hot offset that A/B is outside a mentioned range, and printing density falls.

[0028]

From 130 \*\*, an ingredient 130 \*\* or less and volatilization temperature are high, and volatilization temperature specified by this invention with an ingredient 180 \*\* or less. When a toner for electrostatic charge image development is heated for 30 minutes at 130 \*\* and it subsequently heats for 30 minutes at 180 \*\*, volatile components other than water by which it is generated, respectively are meant, and all substances that fulfill this condition correspond. As such a substance, decomposition products, such as an impurity in resin unreacted survival, a monomer component, a remains reaction solvent, and colorant, an impurity in electrification control resin, an external additive impurity, and a polymerization initiator, etc. are mentioned, for example.

[0029]

Although a residual monomer is conventionally specified about a volatile constituent in a toner, what decomposes and volatilizes at a refractory ingredient or an elevated temperature besides a residual monomer may contain. If a refractory ingredient etc. remain, it will have an adverse effect on the printing characteristic besides fixability. Although volatilization temperature of a monomer component is generally 130 \*\* or less, roll temperature at the time of fixing of a toner is usually 180–200 \*\*, and it is needed that there are little polymerization initiator residue, regulator residue, etc. which volatilize at a temperature higher than this other than a monomer component.

[0030]

A fixed quantity of a volatile component in this invention quantifies a fixed quantity of a volatile component which generates it, for example when a toner for electrostatic charge image development is subsequently heated for 30 minutes at temperature of 180 \*\* for 30 minutes at 130 \*\* with a purge & trap (P&T) / gas chromatography. Generally, although the amount of volatile components can be measured with a head space/gas chromatography, the P&T method is more preferred at a point that a fixed quantity of accuracy is high. However, they may be other methods as long as it is not a thing limited to this method but the method of quantifying a volatile component. Qualitative analysis of a volatile component can be carried out with mass analysis/gas chromatography (MS/GC).

[0031]

Acid value is 10 or less mgKOH/g preferably, and a toner for electrostatic charge image development of this invention is 5 or less mgKOH/g still more preferably. If acid value exceeds 10 mgKOH/g, fogging may occur after durable printing.

A base number is 5 or less mgHCl/g preferably, and a toner for electrostatic charge image development of this invention is 3 or less mgHCl/g still more preferably. If a base number exceeds 5



mgHCl/g, fogging may occur.

Acid value and a base number of a toner for electrostatic charge image development can be measured by a below-mentioned method.

[0032]

Although a toner for electrostatic charge image development of this invention remains as it is and can also be used for development of electro photography, Usually, in order to adjust the electrostatic property of a toner for electrostatic charge image development, mobility, preservation stability, etc., it is preferred to use, after making particles (henceforth an external additive) of particle diameter smaller than this particle toner adhere or lay under the toner particle surface.

An inorganic particle and organic resin particles which are usually used as an external additive in order to raise mobility and electrostatic property are mentioned. These particles added as an external additive have mean particle diameter smaller than particle toner. For example, as an inorganic particle, they are mentioned by silica, an aluminum oxide, titanium oxide, a zinc oxide, tin oxide, etc., and as organic resin particles, Methacrylate polymer particles, acrylic ester polymer particles, styrene methacrylic-acid-ester copolymer particles, styrene acrylic ester copolymer particles, and a core with a styrene polymer. Core shell type particles etc. in which shell was formed with a methacrylate polymer are mentioned. A silica particle and a titanium oxide particle are preferred, particles which carried out hydrophobing processing of this surface are [ among these ] preferred, and especially a silica particle by which hydrophobing processing was carried out is preferred. Although quantity in particular of an external additive is not limited, it is usually 0.1 to 6 weight section to particle toner 100 weight section.

[0033]

If a toner for electrostatic charge image development of this invention is the method that what has the characteristic of a range mentioned above can be given, there will be no restriction in particular in the manufacturing method, but manufacturing by the polymerizing method is preferred.

[0034]

Next, how to manufacture particle toner which constitutes a toner for electrostatic charge image development by the polymerizing method is explained. Particle toner which constitutes a toner for electrostatic charge image development of this invention, Make a polymerization nature monomer which is a raw material of binding resin dissolve or distribute colorant, electrification control resin, a release agent, a chain transfer agent, and other additive agents, and in drainage system carrier fluid containing a dispersion stabilizing agent, add a polymerization initiator and it polymerizes, After making particles meet if needed, it can manufacture by filtering, washing, drying and drying.

[0035]

As a polymerization nature monomer, a mono- vinyl monomer, a cross-linking monomer, a macro monomer, etc. can be mentioned, for example. This polymerization nature monomer polymerizes and it becomes a binding resin ingredient.

As a mono- vinyl monomer, aromatic vinyl monomer; (meta) acrylic acid; (meta) methyl acrylate, such as styrene, vinyltoluene, and alpha-methylstyrene, (Meta) Ethyl acrylate, acrylic acid (meta) propyl, butyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic (meta) copolymers, such as 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid (meta) cyclohexyl, and acrylic acid (meta) iso BONIRU; monoolefin monomer [, such as ethylene, propylene, and butylene, ]; etc. are mentioned.

A mono- vinyl monomer may be used independently or may be used combining two or more monomers. Concomitant use with aromatic vinyl monomer independence, an aromatic vinyl monomer, and an acrylic (meta) monomer, etc. are suitably used among these mono- vinyl monomers.

[0036]

If a cross-linking monomer is used with a mono- vinyl monomer, hot offset will be improved effectively. A cross-linking monomer is a monomer which has two or more vinyl groups. Specifically,

divinylbenzene, divinyl naphthalene, ethylene glycol dimethacrylate, pentaerythritol triaryl ether, trimethylolpropane triacrylate, etc. can be mentioned. These cross-linking monomers are independent, respectively, or can be combined two or more sorts and can be used. Ten or less weight sections of quantity of a cross-linking monomer are usually 0.1 – the amount part of duplex preferably per mono-vinyl monomer 100 weight section.

[0037]

If a macro monomer is used with a mono-vinyl monomer, since balance with fixability in preservability and low temperature will become good, it is desirable. A macro monomer has a carbon-carbon unsaturated double bond which can polymerize at the end of a chain, and a number average molecular weight is usually oligomer or polymer of 1,000–30,000.

As for a macro monomer, what gives a polymer which has a high glass transition temperature is more preferred than glass transition temperature of a polymer produced by polymerizing said mono-vinyl monomer. quantity of a macro monomer receives mono-vinyl monomer 100 weight section — usually — it is 0.05 to 1 weight section still more preferably 0.03 to 5 weight section preferably 0.01 to 10 weight section.

[0038]

As a polymerization initiator, for example Persulfate; 4,4'-azobis, such as potassium persulfate and ammonium persulfate (4-SHIANOBA relic acid), dimethyl 2,2'-azobis (2-methylpropionate) and 2,2'-azobis (2-methyl-N-(2-hydroxyethyl) propionamide.) 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride, Azo compounds, such as 2,2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) and 2,2'-azobisisobutyronitrile; Di-t-butyl peroxide, Benzoyl peroxide, t-butylperoxy 2-ethylhexanoate, Peroxides, such as t-hexyl peroxy 2-ethylhexanoate, t-butylperoxy perpivalate, di-isopropyl peroxy dicarbonate, di-t-butyl peroxyisophthalate, and t-buthylperoxy isobuthylate, are mentioned. A redox initiator which combined the above-mentioned polymerization initiator and a reducing agent may be used. The dimethyl 2 and 2'-azobis (2-methylpropionate) are preferred also in these.

[0039]

Quantity of a polymerization initiator is 0.1 to 20 weight section preferably to polymerization nature monomer 100 weight section, is 0.3 to 15 weight section still more preferably, and is 0.5 to 10 weight section most preferably. A polymerization initiator may be added in aqueous carrier fluid after drop formation depending on the case, although it may add beforehand in a polymerization nature monomer composition.

[0040]

As a dispersion stabilizing agent, for example Sulfate; barium carbonate, such as barium sulfate and calcium sulfate, Phosphates, such as carbonate; calcium phosphate, such as calcium carbonate and magnesium carbonate; An aluminum oxide, Metallic compounds, such as metallic oxides, such as titanium oxide, and aluminium hydroxide, Water soluble polymers, such as metal hydroxide; polyvinyl alcohol, such as magnesium hydroxide and a ferric hydroxide, methyl cellulose, and gelatin; an anionic surface-active agent, a nonionic surface-active agent, an ampholytic surface active agent, etc. are mentioned. The above-mentioned dispersion stabilizing agent can be used combining one sort or two sorts or more.

[0041]

The dispersion stabilizing agent which contains colloid of metallic compounds, especially inorganic hydroxides of difficulty water solubility also in the above-mentioned dispersion stabilizing agent can narrow particle size distribution of a polymer particle, there is little ullage after washing of a dispersion stabilizing agent, and since it can reproduce a picture vividly, it is preferred.

In the number particle size distribution, particle diameter (Dp50) whose number total which measured from the diameter side of a granule is 50% is 0.5 micrometer or less, and, as for colloid of metal hydroxide of the above-mentioned difficulty water solubility, it is preferred that particle diameter

(Dp90) whose number total which measured from the diameter side of a granule like the above is 90% is 1 micrometer or less. If particle diameter of colloid becomes large, while the stability of a polymerization collapses, the stability of a toner may fall.

[0042]

Quantity of the above-mentioned dispersion stabilizing agent is 0.1 to 20 weight section preferably to polymerization nature monomer 100 weight section. It becomes difficult to acquire sufficient polymerization stability with quantity of a dispersion stabilizing agent being less than 0.1 weight sections, and it becomes easy to generate a polymerization aggregate, and on the other hand, when it is used exceeding 20 weight sections, there is a case where toner particle diameter after a polymerization becomes fine too much, and becomes less practical.

[0043]

It is preferred to use a regulator when polymerizing. As this regulator, mercaptans, such as t-dodecyl mercaptan, n-dodecyl mercaptan, n-octyl mercaptan, and a 2,2,4,6,6-pentamethylheptane-4-thiol, etc. are mentioned, for example. A 2,2,4,6,6-pentamethylheptane-4-thiol is preferred also in these. The above-mentioned regulator can be added in the middle of a polymerization before a polymerization start. Quantity of the above-mentioned regulator is 0.01 to 10 weight section preferably to polymerization nature monomer 100 weight section, and is 0.1 to 5 weight section still more preferably.

[0044]

There is no restriction in particular as a method of manufacturing desirable core shell type particle toner mentioned above, and it can manufacture by a publicly known method conventionally. For example, methods, such as the spray-drying method, an interface reaction method, an in situ polymerization method, and a phase separation method, are mentioned. Specifically, core shell type particle toner is obtained by covering a shell layer to it by making into a core particle particle toner obtained by pulverizing method, the polymerizing method, the meeting method, or a phase inversion emulsification method. Also in this manufacturing method, an in situ polymerization method and a phase separation method are preferred from a point of manufacturing efficiency.

[0045]

in Explain below a manufacturing method of capsule-type-toner particles which have the core shell structure by the situ polymerizing method.

A polymerization nature monomer (polymerization nature monomer for shell) and a polymerization initiator for forming shell in the drainage system carrier fluid inside of the body which a core particle is distributing can be added, and capsule-type-toner particles which have core shell structure can be obtained by polymerizing.

As a concrete method of forming shell, a method of adding a polymerization nature monomer for shell and polymerizing continuously or a core particle obtained by another system of reaction can be taught to the system of reaction of a polymerization reaction which obtains a core particle and which was performed for accumulating, and a method of adding a polymerization nature monomer for shell to this, and polymerizing in it, etc. can be mentioned.

A polymerization nature monomer for shell may be added continuously or intermittently using pumps, such as a plunger pump, even if it adds collectively in the system of reaction.

[0046]

It is independent, respectively, or two or more sorts of monomers which form a polymer with glass transition temperature of greater than 80 \*\*, such as styrene, acrylonitrile, and methyl methacrylate, as a polymerization nature monomer for shell can be used, combining them.

[0047]

When adding a polymerization nature monomer for shell, since it becomes easy to obtain capsule-type-toner particles which have core shell structure to add a water-soluble polymerization initiator, it

is desirable. If a water soluble polymerization initiator is added in the case of addition of a polymerization nature monomer for shell, a water soluble polymerization initiator will move near [ where a polymerization nature monomer for shell shifted ] the outside surface of a core particle, and it will be thought that it becomes easy to form a polymer (shell) in the core particle surface.

[0048]

As a water soluble polymerization initiator, persulfate;2,2'-azobis, such as potassium persulfate and ammonium persulfate (2-methyl-N-(2-hydroxyethyl) propionamide), Azo initiators, such as 2,2'-azobis (2-methyl-N-(1,1-bis(hydroxymethyl)2-hydroxyethyl) propionamide), etc. can be mentioned. Quantity of a water soluble polymerization initiator is usually one to 30 weight section preferably 0.1 to 50 weight section to polymerization nature monomer 100 weight section for shell.

[0049]

Temperature in the case of a polymerization is not less than 50 \*\* preferably, and is 60-95 \*\* still more preferably. Reaction time is 1 to 20 hours preferably, and is 2 to 10 hours still more preferably. Drying is preferred, after filtering in accordance with a conventional method after an end of a polymerization and repeating operation of washing and drying several times if needed.

[0050]

As for a water dispersion of particle toner obtained by polymerization, when inorganic compounds, such as inorganic hydroxides, are used as a dispersion stabilizing agent, it is preferred to add acid or alkali, to dissolve in water and to remove a dispersion stabilizing agent. As a dispersion stabilizing agent, when colloid of difficulty water solubility inorganic hydroxides is used, it is preferred to add acid and to adjust the pH of a water dispersion to 6.5 or less. As acid to add, although organic acid, such as inorganic acid, such as sulfuric acid, chloride, and nitric acid, formic acid, and acetic acid, can be used, especially sulfuric acid is preferred from that removal efficiency is large or a burden to a manufacturing facility being small.

A method in particular of carrying out filtration drying of the particle toner out of drainage system carrier fluid is not restricted. For example, a centrifugal filtration method, a vacuum filtration method, the filtering method, etc. can be mentioned. A centrifugal filtration method is [ among these ] preferred.

[0051]

A toner for electrostatic charge image development of this invention is obtained by mixing other particles using high speed stirrers, such as a Henschel mixer, particle toner, an external additive, and if needed.

[0052]

[Example]

Hereafter, an example explains this invention still in detail. It cannot be overemphasized that the range of this invention is not limited to this example. In the following examples, especially, a part and % express weight section or weight %, as long as there is no notice.

[0053]

The toner for electrostatic charge image development was evaluated by this example by the following methods.

(1) Particle diameter, particle size distribution

A ratio ( $D_v/D_p$ ) with volume average particle diameter ( $D_v$ ), particle size distribution, i.e., volume average particle diameter, and number average particle diameters ( $D_p$ ) and particle diameter measured several percent of individuals of a coloring particle of 4 micrometers or less with particle diameter measuring apparatus (the Beckman Coulter make, kind name "multi-sizer"). Measurement by this multi-sizer was performed on measurement-particles number:100,000 piece conditions diameter:of aperture100micrometer, the medium:iso ton II, and concentration:10%.

[0054]

## (2) The degree of mean circle form

After making it get used in addition, into the container, N-10 solution was added 0.1%, 10 ml of 100micro l ion exchange water was added to 20 mg of toners for electrostatic charge image development as carrier fluid, and it agitated, and the ultrasonic dispersion machine performed distributed processing for 60 W or 3 minutes. The toner density at the time of measurement was adjusted so that it might be set to 3,000–10,000 piece [ /micro ] L, and it measured using the Sysmex Corp. make flow type particle image analysis apparatus "FPIA-2100" about 1,000–10,000 particle toner of a projected area diameter of 1 micrometers or more. The degree of mean circle form was calculated from measured value.

[0055]

## (3) Tetrahydrofuran insoluble daily dose

Weighing of the toner 1.0g for electrostatic charge image development was carried out, and it put into Soxhlet extractor containing a thimble (the product made of an Oriental filter paper: No.86R, size of 28x100 mm), it returned for 5 hours, using 100 ml of tetrahydrofurans (THF) as a solvent, and the extract was obtained. After having carried out evaporation distilling off of the THF from the extract, obtaining the nonvolatile substance and carrying out vacuum drying of it at 50 \*\* for 1 hour, it weighed precisely and computed from the following formulas.

$$\text{THF insoluble daily dose (\%)} = [(T-S)/(T)] \times 100$$

T: The amount (g) of toner samples

S: The amount (g) of extraction nonvolatile substances

[0056]

## (4) Volatile component content

By the purge & trap / the gas chromatography (P&T/GC) method as shown below, the content A and volatilization temperature of an ingredient of 130 \*\* or less are higher than 130 \*\*, and volatilization temperature calculated the content B of an ingredient 180 \*\* or less.

Having put the toner 0.1g for electrostatic charge image development into the purge container, and passing gaseous helium by a part for 50-ml/as carrier gas, heating was started the speed for 10 \*\*/from the room temperature, the purge container was held for 30 minutes at the temperature of 130 \*\*, and the generated volatile component was caught to the trap pipe at -130 \*\*. After catching returned the temperature of the purge container to the room temperature. Subsequently, the trap pipe which caught the volatile component was heated the speed for 50 \*\*/from -130 \*\* to 280 \*\*, a fixed quantity of the volatile component was performed by the following condition using gas chromatography, and volatilization temperature calculated the content A of an ingredient 130 \*\* or less. Similarly the fixed quantity of the volatile component which held the purge container for 30 minutes and caught it at 180 \*\* was performed, and volatilization temperature calculated the content B of an ingredient 180 \*\* or less more highly than 130 \*\*.

A measuring device The Aji Lent gas chromatograph 6890 (the FID method), A Shimazu C-R7A chromato pack and a purge & trap sampler are Aji Lent TDSes, and a column is J&WDB-5 (L= 30 m, I.D=0.32mm Film = it measured on condition of the following using 0.25 micrometer.).

Column temperature: 50 \*\* (maintenance 2 minutes) – 270 \*\* (10 \*\* temperature up [ A part for /])

Sample feeding temperature: 280 \*\*

Detection temperature: 280 \*\*

Carrier gas: A part for gaseous helium and flow:1-ml/

[0057]

## (5) Acid value of the toner for electrostatic charge image development

After dissolving in THF100ml, carrying out suction filtration of the toner 1g for electrostatic charge image development through a filter paper and removing an insoluble element, the filter whose pore size is 0.45 micrometer further about the obtained filtrate was passed. After adding 20 ml of

tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) methyl-isobutyl-ketone (MIBK) solutions of 0.01N to this filtrate, it titrated with the perchloric acid MIBK solution of 0.01N. It asked for the acid value (mgKOH/g) of the toner for electrostatic charge image development from the quantity of the perchloric acid solution which neutralization took. Potential difference automatic titrator (the Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd. make, trade name "AT-500N") was used for titration. TBAH dilutes methanol solution (made in Tokyo Chemicals, for nonaqueous titration) with MIBK 30%, and as a MIBK solution of 0.01N TBAH perchloric acid, The perchloric acid dioxan solution (the Kishida Chemical make, for nonaqueous titration) of 0.1N was diluted with MIBK 10 times, and was used as a 0.01N perchloric acid MIBK solution. Measurement was performed under a nitrogen atmosphere so that the moisture in the air and influence of carbon dioxide might not be received.

[0058]

(6) The base number of the toner for electrostatic charge image development

After dissolving in THF100ml, carrying out suction filtration of the toner 1g for electrostatic charge image development through a filter paper and removing an insoluble element, the filter whose pore size is 0.45 micrometer further about the obtained solution was passed. It titrated with the 0.01N perchloric acid MIBK solution which prepared filtrate like what was used by (5). It asked for the base number (mgHCl/g) in a toner from the quantity of the perchloric acid MIBK solution which neutralization took. What was used by (5), and the same thing were used for titrater, and it performed operation similarly.

[0059]

(7) Printing density

A copy paper is set to the printer (18-sheet opportunity) of commercial one ingredient of nonmagnetic development system, The toner for electrostatic charge image development was put into the developer, the neglect back was performed under the environment (N/N) of the temperature of 23 \*\*, and 50% of humidity, continuous printing was performed from the first stage with printing density 5% one whole day and night, black solid printing was performed to the 10th sheet and 10,000-sheet printing, and printing density was measured using Macbeth style reflection type image concentration measuring apparatus.

[0060]

(8) Environmental durability

Put a toner into the developer of the printer used by (7), and The temperature of 10 \*\*, Under the environment (L/L) of 20% of humidity, under the environment (N/N) of the temperature of 23 \*\*, and 50% of humidity, after neglecting it one whole day and night under each environment of the temperature of 35 \*\*, and humidity 80% of environment (H/H), continuous printing was performed from the first stage by concentration 5%, and black solid printing and white solid printing were performed every 500 sheets. Evaluation is measured with the reflection type image concentration plan which used the printed matter obtained by black solid printing by (7), and the printing density is 1.4 or more. And white solid printing was stopped on the way, fogging of the toner on the photo conductor of a developing solution was measured with the whiteness degree plan (made by Nippon Denshoku), and the figure counted the continuous printing number of sheets which can maintain the image quality which is 1% or less.

The last evaluation was made into 10,000 sheets. What is indicated in front to be 10,000 or more sheets means that at least the 10,000 above-mentioned image quality is maintainable.

[0061]

(9) Fixing rate

The fixing examination was done using the printer converted so that the temperature of the fixing roll part of the printer (18-sheet opportunity) of commercial one ingredient of nonmagnetic development system could be changed. After the temperature of the fixing roll of a modified printer was stabilized

at 150 \*\* as for the fixing examination, it was calculated from the ratio of the image concentration before and behind tape peeling operation of the black solid field in the examination paper printed with the modified printer. That is, if image concentration in front of ID and after tape exfoliation is carried out ID back, the fixing rate can compute the image concentration before tape exfoliation from a following formula.

Fixing rate (%) = (after [ ID ] / before ID) x 100

Stick adhesive tape (Sumitomo 3M Scotch whisky mending tape 810-3-18) on the measured part of an examination paper, make it press and adhere with a 500-g steel roller with tape peeling operation, and it ranks second, The thing of a series of operations which exfoliates adhesive tape in the direction which met paper with constant speed is meant. Image concentration was measured using Macbeth style reflection type image concentration measuring apparatus.

[0062]

(10) Hot offset temperature

Like measurement of the fixing rate of the above (9), it changed 5 \*\* of temperature of the fixing roll at a time, they was printed, and temperature which a toner remains and dirt generates on a fixing roll was made into hot offset temperature.

[0063]

Example 1

81 copies of styrene, 19 copies of n-butyl acrylate, and carbon black (a trade name "#25B".) the Mitsubishi Chemical make -- five copies and negative electrification control resin (a 7% of sulfonic acid functional group article.) The FUJIKURA KASEI CO., LTD. make, FCA626N5 copy, 0.25 copy of divinylbenzene, 0.25 copy of polymethacrylic-acid-ester macromere (the Toagosei chemicals company make, trade name "AA6"), 0.8 copy of 2,2,4,6,6-pentamethylheptane-4-thiol and dipentaerythritol hexa Millis Tait 10 copy were distributed by the bead mill under the room temperature, and the polymerization nature monomer composition for cores was obtained.

[0064]

With the above, separately, it added gradually in it, agitating the sodium hydroxide solution which dissolved 6.6 copies of sodium hydroxide in 50 copies of ion exchange water in the magnesium chloride solution which dissolved 10.8 copies of magnesium chlorides in 250 copies of ion exchange water, and magnesium hydroxide colloidal dispersion liquid was prepared in it. When the particle size distribution of colloid in the obtained magnesium hydroxide colloidal dispersion liquid is measured using SALD particle-size-distribution measuring apparatus (Made by Shimadzu), as for particle diameter, Dp50 (50% accumulated of number particle size distribution) is 0.35 micrometer. Dp90 (90% accumulated of number particle size distribution) was 0.62 micrometer.

On the other hand, two copies of methyl methacrylate and 65 copies of water were mixed, and the water dispersion of the polymerization nature monomer for shell was obtained.

[0065]

The polymerization nature monomer composition for cores was fed into the magnesium hydroxide colloidal dispersion liquid (the amount of colloid: 4.8 copies) produced by making it above, and it agitated until the drop was stabilized. the dimethyl 2 after a drop is stabilized, and 2'-azobis (2-methylpropionate) (the Wako Pure Chemical Industries, Ltd. make.) Trade name "V601" Three copies were added, quantity shearing churning during 30 minutes was carried out by EBARAMAIRUDA (the Ebara Corp. make, trade name "MDN303V") which subsequently rotates at 15,000 rpm, and the drop of the still smaller polymerization nature monomer composition for cores was made to form.

[0066]

It controls to become constant temperature, when temperature up of the magnesium hydroxide colloidal dispersion liquid which the monomer composition for cores in which the drop was formed

distributed is put in and carried out to the reactor equipped with an impeller, a polymerization reaction is started and temperature becomes 90 \*\*, The water dispersion of said polymerization nature monomer for shell after polymerization conversion reaches to about 100%, And the water-soluble initiator (the Wako Pure Chemical Industries, Ltd. make, trade name "VA-086") (0.3 copy of 2,2'-azobis (2-methyl-N(2-hydroxyethyl)-propionamide) was added to the reactor.) which dissolved in 20 copies of ion exchange water After continuing a polymerization reaction for 4 hours, the reaction was suspended and the water dispersion of core shell type particle toner was obtained.

[0067]

After adding sulfuric acid, adjusting pH to five or less, performing acid cleaning and filtration separating water, agitating the water dispersion of the particle toner produced by making it above, 500 copies of ion exchange water was newly added and re-slurred, and backwashing by water was performed. Subsequently, after carrying out by having repeated drying and backwashing by water several times again and carrying out filtering separation of the solid content, the dryer performed 2 day-and-night desiccation at the temperature of 40 \*\*, volume average particle diameter (Dv) obtained 6.4 micrometers, and, in particle size distribution (Dv/Dp), 1.21 and the degree of mean circle form obtained the particle toner of 0.98.

0.5 copy of silica [ 100 copies of particle toner produced by making it above ] with a degree [ 65% of ] of hydrophobing, and a volume average particle diameter of 12 nm, Two copies of silica whose volume average particle diameter is 50 nm were added, it mixed for 10 minutes at the number of rotations of 1,400 rpm using the Henschel mixer, and the toner for electrostatic charge image development of this invention was obtained.

Evaluation mentioned above was performed about the obtained toner for electrostatic charge image development. An evaluation result is shown in Table 1.

[0068]

#### Example 2

The quantity of styrene, n-butyl acrylate, and a 2,2,4,6,6-pentamethylheptane-4-thiol, Except having considered it as 89 copies, 11 copies, and 1.8 copies, respectively, it was operated like Example 1, and volume average particle diameter (Dv) obtained 6.5 micrometers, and, in particle size distribution (Dv/Dp), 1.19 and the degree of mean circle form obtained the particle toner of 0.97.

It was operated like [ particle toner / which was obtained ] Example 1, and the toner for electrostatic charge image development was obtained. Obtained evaluation of the characteristic of the toner for electrostatic charge image development, a picture, etc. was performed like Example 1. The result is shown in Table 1.

[0069]

#### Comparative example 1

Quantity of styrene and n-butyl acrylate is made into 80.5 copies and 19.5 copies, respectively, Replace with a 2,2,4,6,6-pentamethylheptane-4-thiol and 0.8 copy of t-dodecyl mercaptan is used, replacing with the dimethyl 2 and 2'-azobis (2-methylpropionate) -- t-butylperoxy2-ethylhexanoate (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make.) Trade name "par butyl O" Except having used five copies, it was operated like Example 1, and volume average particle diameter (Dv) obtained 7.3 micrometers, and, in particle size distribution (Dv/Dp), 1.22 and the degree of mean circle form obtained the particle toner of 0.98.

It was operated like [ particle toner / which was obtained ] Example 1, and the toner for electrostatic charge image development was obtained. Obtained evaluation of the characteristic of the toner for electrostatic charge image development, a picture, etc. was performed like Example 1. The result is shown in Table 2.

[0070]

#### Comparative example 2



The following component was warmed at 65 \*\*, a dissolved part fully scattered, and it was considered as the polymerization nature monomer composition.

Styrene 90 copies

2-ethylhexyl acrylate Nine copies

Methyl methacrylate One copy

Carbon black (the Mitsubishi Chemical make, trade name "#25" 5 copy)

Di-t-butyl-salicylic acid metallic compounds 0.5 copy

Polyester resin Five copies

Ester system wax (melting point: 60 \*\*) Ten copies

Divinylbenzene 0.05 copy

Micro-disperse of ten copies of calcium phosphate was carried out to 500 copies of water, temperature up was carried out to 65 \*\*, and drainage system carrier fluid was obtained.

[0071]

The polymerization nature monomer composition which prepared above the drainage system carrier fluid prepared above under high churning by the high velocity revolution shearing agitator Clare mix (made by M Technique Co., Ltd.) was thrown in, and formation of the drop was performed for 10 minutes. Subsequently, four copies of 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) was added as a polymerization initiator, and the drop was formed for 5 more minutes. This was moved to the reactor provided with the impeller after the end of formation of a drop, and the polymerization reaction was performed with the internal temperature of 65 \*\*. When the inversion rate became 90%, it added having applied one copy of benzoyl peroxide for 60 seconds.

[0072]

Subsequently, temperature up of the polymerization temperature was carried out to 75 \*\*, heating churning was continued for 5 hours, and the polymerization was completed. The residual monomer was distilled off under decompression after the end of a polymerization reaction, after cooling, dilute hydrochloric acid was added, the dispersing agent was dissolved, and, in 6.7 micrometers and particle size distribution (Dv/Dp), 1.24 and the degree of mean circle form obtained [ volume average particle diameter (Dv) ] the particle toner of 0.98 solid liquid separation and by rinsing, filtering and drying. The specific surface area by a BET adsorption method mixed 1.0 copy of hydrophobic titanium oxide pulverized coal which is 100m<sup>2</sup>/g with 100 copies of obtained particle toner, and the toner for negative triboelectric charging electrostatic charge image development was obtained. Obtained evaluation of the characteristic of the toner for electrostatic charge image development, a picture, etc. was performed like Example 1. The result is shown in Table 2.

[0073]

#### Comparative example 3

The drainage system medium which converts 67.7 copies of 1.0 M-CaCl<sub>2</sub> solution into 709 copies of ion exchange water gradually, and contains Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in it after throwing in 451 copies of 0.1 M-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution and warming at 60 \*\* was obtained.

Styrene 85 copies

2-ethylhexyl acrylate 15 copies

Carbon black (the Mitsubishi Chemical make, trade name "#25" 5 copy)

Styrene methacrylic acid-methyl methacrylate

(85:5:10) 2.5 copies of molecular weights (Mw=58,000)

30 copies of paraffin wax (sp.70 \*\*)

Di-t-butylsalicylic acid metallic compounds 2.5 copies

[0074]

The above-mentioned formula was warmed at 60 \*\*, TK type homomixer (made by a special

opportunity-ized industrial company) was used, and it distributed and dissolved uniformly at 12,000 rpm. The polymerization initiator 2, five copies of 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), and 0.5 copy of dimethyl-2,2'-azobisisobutyrate were dissolved in this, and the polymerization nature monomer composition was prepared. The above-mentioned polymerization nature monomer composition is thrown in in the drainage system medium mentioned above, it agitated for 20 minutes at 9,000 rpm by TK type homomixer, and the suspension drop of particle toner size was made to form under 60 \*\* and a nitrogen atmosphere. Subsequently, it was made to react at 60 \*\* for 4 hours, agitating by a paddle impeller. The polymerization conversion in this time was 95%. Subsequently, flowing back of the steam was suspended, and solution temperature was 80 \*\*, and also churning was continued for 10 hours. It dissolves [ cool suspension after ending reaction, add chloride, and ]  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  and dried [ filtered, rinsed and ], and particle toner was obtained. Under decompression of 45 \*\* and 50mmHg, in a deaeration treatment deed and volume average particle diameter ( $D_v$ ), 7.2 micrometers and particle size distribution ( $D_v/D_p$ ) obtained the obtained particle toner for 12 hours, and 1.20 and the degree of mean circle form obtained the particle toner of 0.97.

The specific surface area by a BET adsorption method mixed 0.7 copy of hydrophobing silica which is  $100\text{m}^2/\text{g}$  with 100 copies of obtained particle toner, and the toner for electrostatic charge image development was obtained. Obtained evaluation of the characteristic of the toner for electrostatic charge image development, a picture, etc. was performed like Example 1. The result is shown in Table 2.

[0075]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2
トナー特性		
体積平均粒径 $D_v(\mu m)$	6.4	6.5
粒径分布( $D_v/D_p$ )	1.21	1.19
平均円形度	0.98	0.97
THF 不溶成分含有量 (%)	27.6	18.9
揮発性成分含有量 A (ppm)	30	20
揮発性成分含有量 B (ppm)	40	30
A + B	70	50
A / B	0.8	0.7
トナーの酸価 (mgKOH/g)	2.7	2.3
トナーの塩基価 (mgHCl/g)	0.1	0.4
画質特性		
印字濃度      初期	1.67	1.62
10,000 枚後	1.61	1.57
環境耐久性      L/L	10,000 以上	10,000 以上
N/N	10,000 以上	9,000
H/H	10,000 以上	7,500
定着率 (%)	93	96
ホットオフセット温度 (°C)	200	200

[0076]

[Table 2]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
トナー特性			
体積平均粒径 $D_v(\mu m)$	7.3	6.7	7.2
粒径分布( $D_v/D_p$ )	1.22	1.35	1.24
平均円形度	0.98	0.98	0.97
THF 不溶成分含有量 (%)	12.1	22	63
揮発性成分含有量 A(ppm)	80	120	40
揮発性成分含有量 B(ppm)	260	180	30
A + B	340	300	70
A / B	0.3	0.7	1.3
トナーの酸価 (mgKOH/g)	3.1	7.6	5.5
トナーの塩基価 (mgHCl/g)	0.1	0.9	0.6
画質特性			
印字濃度 初期	1.61	1.59	1.55
10,000 枚後	1.44	1.09	1.21
環境耐久性 L/L	7,000	8,000	7,000
N/N	6,500	7,000	6,500
H/H	6,000	6,500	6,000
定着率 (%)	92	70	80
ホットオフセット温度 (°C)	200	200	160

[0077]

Table 1 understands the following things from the evaluation result of a toner.

The toner for electrostatic charge image development of the comparative example 1 which volume average particle diameter is outside the range specified by this invention, and is outside the range which the volatile component content B and A+B carry out by this invention had the low printing density after 10,000-sheet printing, and its environmental durability was not good.

The toner for electrostatic charge image development of the comparative example 2 which is outside the range which the volatile component content A and B and A+B specify by this invention had the low printing density after 10,000-sheet printing, and its environmental stability was bad.

Volume average particle diameter is outside the range specified by this invention, and a THF insoluble daily dose is outside the range specified by this invention, The printing density after 10,000-sheet printing was low, the toner for electrostatic charge image development of the comparative example 3 which is outside the ratio of volatile component content and the range which A/B specifies by this invention had bad environmental stability, its fixing rate was low, and its hot offset temperature was low.

On the other hand, the toner for electrostatic charge image development of Examples 1 and 2 of this

invention is excellent in environmental durability, its offset temperature is high, its fixing rate is high, and its printing density is high.

[0078]

[Effect of the Invention]

Even if the fixing rate in low temperature is high, it is hard to generate hot offset, it continues at a long period of time and it performs continuous printing by this invention, the toner for electrostatic charge image development which has high printing density, and little influence by environment is provided.

---

[Translation done.]

【物件名】

刊行物 1

刊行物 1

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-294997

(P2004-294997A)

(43) 公開日 平成16年10月21日(2004.10.21)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>G03G 9/08  
G03G 9/097

F I

G03G 9/08  
G03G 9/08 365  
G03G 9/08 344

テーマコード(参考)

2H005

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-90401 (P2003-90401)  
(22) 出願日 平成15年3月28日(2003.3.28)(71) 出願人 000229117  
日本ゼオン株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号  
(74) 代理人 100104684  
弁理士 関根 武  
(74) 代理人 100107939  
弁理士 大島 由美子  
(74) 代理人 100100413  
弁理士 渡部 温  
(72) 発明者 伊藤 宗治  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 日  
本ゼオン株式会社内  
Fターム(参考) 2H005 AA06 AA15 CA14 CA17 DA01  
EA03 EA05 EA07 EA10

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【添付書類】

16  072

(57) 【要約】

【課題】良好な耐オフセット性及び良好な環境安定性を有する静電荷像現像用トナーを提供すること。

【解決手段】少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御樹脂及び離型剤を含有し、体積平均粒径が4〜7 μmであり、平均円形度が0.95〜0.995であり、テトラヒドロフラン不溶分量が10〜60重量%であり、揮発温度が130℃以下の成分の含有量Aが100 ppm以下であり、揮発温度が130℃より高く180℃以下の成分の含有量Bが100 ppm以下であり、A+Bが150 ppm以下であり、かつA/Bが1.0以下である静電荷像現像用トナー。

【選択図】 なし

(2)

特開2004-294997

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御樹脂及び離型剤を含有し、体積平均粒径が4～7  $\mu\text{m}$ であり、平均円形度が0.95～0.995であり、テトラヒドロフラン不溶分量が10～60重量%であり、揮発温度が130℃以下の成分の含有量Aが100ppm以下であり、揮発温度が130℃より高く180℃以下の成分の含有量Bが100ppm以下であり、A+Bが150ppm以下であり、かつA/Bが1.0以下である、静電荷像現像用トナー。

## 【請求項2】

酸価が10mg KOH/g以下であり、塩基価が5mg HCl/g以下である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

10

## 【請求項3】

離型剤が多官能エステル化合物である、請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、静電荷像現像用トナーに関し、更に詳細には、良好な耐オフセット性及び良好な環境安定性を有する静電荷像現像用トナーに関する。

## 【0002】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行って可視像とし、必要に応じて紙などの転写材にトナー像を転写した後、圧力等によって転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。

20

従来、これらの目的に使用するトナーは、一般的に熱可塑性樹脂中に染料又は顔料からなる着色剤を溶解混練し、均一に分散させた後、微粉砕装置により微粉砕し、微粉砕物を分級機により分級して製造されてきた。この製造方法では、分級により所望のトナーの収率が低下するばかりでなく、得られたトナーの形状が不定形なことや、樹脂中に分散させた着色剤が粒子表面に露出してくることから、帯電量が不均一となって、カブリが発生することがある。

## 【0003】

30

これらの問題を解決するため、懸濁重合法をはじめとして、各種重合法によるトナーの製造方法が提案されている。例えば、懸濁重合法では、重合性単量体、着色剤及び重合開始剤、更に必要に応じて架橋剤、帯電制御剤、その他添加剤を均一に溶解又は分散せしめて単量体組成物とした後、該単量体組成物を分散安定化剤を含有する媒体、例えば水相中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ所望の粒径を有するトナー粒子を得ている。この製造方法では、得られるトナーの粒度分布が比較的狭いことから、分級工程を省略、又は分級したとしても、高収率でトナーを得ることができる。また、粒子内部に着色剤を内包できるために、均一な帯電量を有するトナーが得られる。

近年、プリンター装置、複写機において高機能化が進んでおり、高解像度化と同時に高速化の要請がある。このためトナーに対しては高解像度化に対応できるように粒径の小粒径化や粒径分布の狭小化、高速化に対応できるように低温で定着できることが要求されている。

40

## 【0004】

特開平11-344829号公報には、個数平均粒径が小さく、粒径分布が狭く、円形度の高いトナーが開示されている。しかしながら、このトナーは低温での定着が不十分であり、環境耐久性も悪いという問題があった。低温での定着性をよくするためには、結着樹脂のガラス転移温度を低下させることやテトラヒドロフラン不溶分量を少なくすることが有効である。

## 【0005】

特開2002-328488号公報には、エステル系ワックスを含有する重合性単量体組

50

(3)

特開2004-294997

成物を、重合開始剤を複数回添加して重合した、テトラヒドロフラン不溶分量が5～50重量%である重合トナーが記載されている。しかしながら、このトナーは、テトラヒドロフラン不溶分量は少ないが、結着樹脂のガラス転移温度が高いために、低温での定着が不十分であるばかりでなく、環境耐久性に劣るという問題があった。

【0006】

また、特開2002-296834号公報には、粒子径分布が狭く、球形度が高いトナーが開示されている。しかしながら、このトナーは解像度や環境安定性が不十分であった。

【0007】

【特許文献1】

特開平11-344829号公報

10

【特許文献2】

特開2002-328488号公報

【特許文献3】

特開2002-296834号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、良好な耐オフセット性及び良好な環境安定性を有する静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

20

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、体積平均粒径(D<sub>v</sub>)、平均円形度、テトラヒドロフラン不溶分量、特定の揮発温度を有する成分の含有量を特定の範囲としたトナーによって上記目的を達成し得るという知見を得た。

【0010】

本発明は上記知見に基づいてなされたものであり、少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御樹脂及び離型剤を含有し、体積平均粒径が4～7μmであり、平均円形度が0.95～0.995であり、テトラヒドロフラン不溶分量が10～60重量%であり、揮発温度が130℃以下の成分の含有量Aが100ppm以下であり、揮発温度が130℃より高く180℃以下の成分の含有量Bが100ppm以下であり、A+Bが150ppm以下であり、かつA/Bが1.0以下である、静電荷像現像用トナーを提供するものである。

30

上記静電荷像現像用トナーは、良好な耐オフセット性及び良好な環境安定性を有するものである。

上記静電荷像現像用トナーは、酸価が10mg KOH/g以下であることが好ましく、塩基価が5mg HCl/g以下であることが好ましい。

離型剤は多官能エステル化合物であることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の静電荷像現像用トナーについて説明する。

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御樹脂及び離型剤を含有する。

40

結着樹脂の具体例としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の従来からトナーに広く用いられている樹脂を挙げることができる。

【0012】

着色剤としては、カーボンブラック、チタンブラック、磁性粉、オイルブラック、チタンホワイトの他、あらゆる着色剤および染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20～40nmであるものが好適に用いられる。粒径がこの範囲にあることにより、カーボンブラックをトナー中に均一分散でき、カブリも少なくなるので好ましい。

【0013】

50



(4)

特開2004-294997

フルカレートナーを得る場合は、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤を使用する。

イエロー着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180、181、185および186等が挙げられる。

マゼンタ着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド31、48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、150、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノ化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられる。着色剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、好ましくは1~10重量部である。

[0014]

帯電制御樹脂としては、重量平均分子量が2,000~50,000のものが好ましく、4,000~40,000のものが更に好ましく、6,000~35,000のものが最も好ましい。帯電制御樹脂の重量平均分子量が2,000未満であると、オフセットが発生する傾向があり、逆に50,000を超えると定着性が悪くなる傾向がある。

帯電制御樹脂のガラス転移温度は、好ましくは40~80℃であり、更に好ましくは45~75℃であり、最も好ましくは45~70℃である。ガラス転移温度が40℃未満であるとトナーの保存性が悪くなる傾向があり、80℃を超えると定着性が低下する傾向がある。

上述した帯電制御樹脂の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常0.01~30重量部であり、好ましくは0.3~25重量部である。

[0015]

離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどのポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス；フィッシュアトروبシウワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテトラバルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステートなどの多官能エステル化合物；などが挙げられる。

離型剤は1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0016]

上記離型剤の中でも、多官能エステル化合物が好ましい。これらの中でも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が好ましくは30~150℃、更に好ましくは40~100℃、最も好ましくは50~80℃の範囲にある多官能エステル化合物が、定着時の定着-剥離性バランスに優れるトナーが得られるので好ましい。特に、分子量が1000以上であり、25℃でスチレン100重量部に対し5重量部以上溶解し、酸価が1mg KOH/g以下であるものは定着温度低下に顕著な効果を示すので更に好ましい。このような多官能エステル化合物としてはジペンタエリスリトールヘキサミリステートが特に好ましい。吸熱ピーク温度とは、ASTM D3418-82によって測定される値を意味する。

離型剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常、3~20重量部であり、好ましくは5~15重量部である。

[0017]

本発明の静電荷像現像用トナーを構成するトナー粒子は、粒子の内部（コア層）と外部（シェル層）に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる、所謂コアシェル型（または、

10

20

30

40

50

(5)

特開2004-294997

「カプセル型」ともいう。)の粒子とすることができる。コアシェル型粒子では、内部(コア層)の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で被覆することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。

通常、このコアシェル型粒子のコア層は前記結着樹脂、着色剤、帯電制御樹脂及び離型剤で構成され、シェル層は結着樹脂のみで構成される。

【0018】

コアシェル型粒子のコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常80/20~99.9/0.1で使用される。

シェル層の割合を上記範囲にすることにより、静電荷像現像用トナーの保存性と低温での定着性を兼備することができる。

10

【0019】

コアシェル型粒子のシェル層の平均厚みは、通常0.001~1.0 $\mu$ m、好ましくは0.003~0.5 $\mu$ m、より好ましくは0.005~0.2 $\mu$ mである。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下する恐れがある。なお、コアシェル型のトナー粒子を形成するコア粒子はすべての表面がシェル層で覆われている必要はなく、コア粒子の表面の一部がシェル層で覆われているものであってもよい。

コアシェル型粒子のコア粒子径およびシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径および静電荷像現像用トナー製造に用いたシェルを形成する単體の量から算定することができる。

20

【0020】

本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色粒子は、体積平均粒径D<sub>v</sub>が4~7 $\mu$ mであり、好ましくは5~7 $\mu$ mである。D<sub>v</sub>が4 $\mu$ m未満であるとトナーの流動性が小さくなり、カブリが発生したり、転写残が発生したり、クリーニング性が低下する場合があります。7 $\mu$ mを超えると細線再現性が低下する場合があります。

【0021】

本発明の静電荷像現像用トナーを構成するトナー粒子は、その体積平均粒径(D<sub>v</sub>)と個数平均粒径(D<sub>p</sub>)との比(D<sub>v</sub>/D<sub>p</sub>)は好ましくは1.0~1.3であり、更に好ましくは1.0~1.2である。D<sub>v</sub>/D<sub>p</sub>が1.3を超えると、カブリが発生する場合があります。

30

トナー粒子の体積平均粒径及び個数平均粒径は、例えば、マルチサイザー(ベックマン・コールター社製)等を用いて測定することができる。

【0022】

本発明の静電荷像現像用トナーを構成するトナー粒子は、フロー式粒子像分析装置で測定される平均円形度が0.95~0.995であり、好ましくは0.96~0.995である。平均円形度が0.95未満であると、細線再現性がL/L環境下(温度:10℃、湿度:20%)、N/N環境下(温度:23℃、湿度:50%)、H/H環境下(温度:35℃、湿度80%)のいずれにおいても劣る。

この平均円形度は、転相乳化法、溶解懸濁法及び重合法(懸濁重合法や乳化重合法)等を用いて製造することにより、比較的容易に上記範囲とすることができる。

40

【0023】

本発明において、円形度は、粒子像と同じ投影面積を有する円の周囲長を、粒子の投影像の周囲長で除した値として定義される。また、本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、トナーの凹凸の度合いを示す指標である。この平均円形度は、トナーが完全な球形の場合に1を示し、トナー粒子の表面形状が複雑になるほど小さな値となる。平均円形度(C<sub>a</sub>)は、次式により求められた値である。

【0024】

【数1】

50

(6)

特開2004-294997

$$\text{平均円形度}(Ca) = \left( \sum_{i=1}^n (Ci \times fi) \right) / \sum_{i=1}^n (fi)$$

## 【0025】

上記式において、 $n$ は円形度 $Ci$ を求めた粒子の個数である。

上記式において $Ci$ は0.6～400 $\mu\text{m}$ の円相当径の粒子群の各粒子について測定された円周長を元に次式により算出された各粒子の円形度である。

円形度( $Ci$ )＝粒子の投影面積に等しい円の周長／粒子投影像の周長

上記式において、 $fi$ は円形度 $Ci$ の粒子の頻度である。

上記円形度及び平均円形度は、シスメックス社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-2100」又は「FPIA-2000」等を用いて測定することができる。

## 【0026】

本発明の静電荷像現像用トナーは、テトラヒドロフラン不溶分量が10～60重量％であり、10～50重量％であることが好ましい。テトラヒドロフラン不溶分量が10重量％未満であるとホットオフセットが発生し、一方、60重量％を超えると定着性が低下する。

なお、テトラヒドロフラン不溶分量は後述の方法によって測定することができる。

## 【0027】

本発明の静電荷像現像用トナーは、揮発温度が130℃以下の成分の含有量 $A$ は100ppm以下であり、80ppm以下であることが好ましく、50ppm以下であることが更に好ましい。また、本発明の静電荷像現像用トナーは、揮発温度が130℃より高く180℃以下の成分の含有量 $B$ は100ppm以下であり、80ppm以下であることが好ましく、50ppm以下であることが更に好ましい。

揮発温度が130℃以下の成分の含有量が100ppmを超えると、ホットオフセットが発生しやすくなり、定着時に臭気が発生する。揮発温度が130℃より高く180℃以下の成分の含有量が100ppmを超えると、印字濃度及び環境耐久性が低下する。

また、 $A+B$ は150ppm以下であり、好ましくは100ppm以下である。また、 $A/B$ は1.0以下であり、好ましくは0.8以下である。

$A+B$ が150ppmを超えると、環境耐久性が悪くなる。また、 $A/B$ が上記範囲外であると、ホットオフセットが発生しやすくなり、印字濃度が低下する。

## 【0028】

本発明で規定する揮発温度が130℃以下の成分、揮発温度が130℃より高く180℃以下の成分とは、静電荷像現像用トナーを130℃で30分間加熱し、ついで180℃で30分間加熱した時に、それぞれ発生する水以外の揮発性成分を意味し、この条件を満たす物質は全て該当する。このような物質としては、例えば樹脂未反応残存物、モノマー成分、残留反応溶剤、着色剤中の不純物、帯電制御樹脂中の不純物、外添剤不純物、重合開始剤等の分解生成物等が挙げられる。

## 【0029】

従来、トナー中の揮発成分について残留モノマーが規定されているが、残留モノマー以外にも難揮発性成分や高温にて分解して揮発するもの等が含有される場合がある。難揮発性成分等が残留していると定着性のほか、印字特性に悪影響を与える。一般にはモノマー成分の揮発温度は130℃以下であるが、トナーの定着時のロール温度は、通常、180～200℃であり、モノマー成分の他に、これより高い温度で揮発する重合開始剤残渣や分子量調整剤残渣等が少ないことが必要となる。

## 【0030】

本発明における揮発性成分の定量は、例えば、静電荷像現像用トナーを130℃で30分間、次いで180℃の温度で30分間加熱した時に発生する揮発性成分の定量を、パー

(7)

特開2004-294997

&トラップ (P & T) / ガスクロマトグラフィーにより定量する。一般には、ヘッドスペース / ガスクロマトグラフィーにより揮発性成分量を測定することができるが、P & T法の方が、定量の精度が高いという点で好ましい。しかし、この方法に限定されるものではなく、揮発性成分を定量することのできる方法であれば、他の方法であってもよい。また、揮発性成分の定性分析は、質量分析 / ガスクロマトグラフィー (MS / GC) 等により実施することができる。

## 【0031】

本発明の静電荷像現像用トナーは、酸価が、好ましくは10mg KOH / g以下であり、更に好ましくは5mg KOH / g以下である。酸価が10mg KOH / gを超えると、耐久印字後にカブリが発生する場合がある。

10

また、本発明の静電荷像現像用トナーは、塩基価が、好ましくは5mg HCl / g以下であり、更に好ましくは3mg HCl / g以下である。塩基価が5mg HCl / gを超えると、カブリが発生する場合がある。

静電荷像現像用トナーの酸価及び塩基価は、後述の方法によって測定することができる。

## 【0032】

本発明の静電荷像現像用トナーは、そのまま電子写真の現像に用いることもできるが、通常は、静電荷像現像用トナーの帯電性、流動性、保存安定性等を調整するために、トナー粒子表面に、該トナー粒子よりも小さい粒径の微粒子（以下、外添剤という。）を付着又は埋設させてから用いることが好ましい。

20

外添剤としては、通常、流動性や帯電性を向上させる目的で使用されている無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。外添剤として添加するこれらの粒子は、トナー粒子よりも平均粒径が小さい。例えば、無機粒子としては、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫などが挙げられ、有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアがスチレン重合体で、シェルがメタクリル酸エステル重合体で形成されたコアシェル型粒子などが挙げられる。これらのうち、シリカ粒子や酸化チタン粒子が好適であり、この表面を疎水化処理した粒子が好ましく、疎水化処理されたシリカ粒子が特に好ましい。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子100重量部に対して、通常、0.1～6重量部である。

## 【0033】

30

本発明の静電荷像現像用トナーは、前述した範囲の特性を有するものを与えることができる方法であれば、その製造方法に特に制限はないが、重合法によって製造することが好ましい。

## 【0034】

次に、重合法により静電荷像現像用トナーを構成するトナー粒子を製造する方法について説明する。本発明の静電荷像現像用トナーを構成するトナー粒子は、結着樹脂の原料である重合性単量体に、着色剤、帯電制御樹脂、離型剤、連鎖移動剤及びその他の添加剤を溶解あるいは分散させ、分散安定剤を含有する水系分散媒中で重合開始剤を添加して重合して、必要に応じて粒子同士を会合させた後、濾過、洗浄、脱水及び乾燥することにより製造することができる。

40

## 【0035】

重合性単量体としては、例えば、モノビニル単量体、架橋性単量体、マクロモノマー等を挙げることができる。この重合性単量体が重合され、結着樹脂成分となる。

モノビニル単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボルン等の（メタ）アクリル系共重合体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；等が挙げられる。

モノビニル単量体は、単独で用いても、複数の単量体を組み合わせて用いても良い。これ

50

(8)

特開2004-294997

らモノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と(メタ)アクリル系単量体との併用などが好適に用いられる。

## 【0036】

モノビニル単量体と共に、架橋性単量体を用いるとホットオフセットが有効に改善される。架橋性単量体は、2個以上のビニル基を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等を挙げるができる。これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。架橋性単量体の量は、モノビニル単量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1~2重量部である。

10

## 【0037】

また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000~30,000のオリゴマーまたはポリマーである。

マクロモノマーは、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも、高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものが好ましい。マクロモノマーの量は、モノビニル単量体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.03~5重量部、さらに好ましくは0.05~1重量部である。

## 【0038】

重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス(4-シアノバレリク酸)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-tert-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシビバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート等の過氧化物類等が挙げられる。また、上記重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレッドックス開始剤を用いてもよい。これらの中でもジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)が好ましい。

20

## 【0039】

重合開始剤の量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部であり、更に好ましくは0.3~15重量部であり、最も好ましくは0.5~10重量部である。重合開始剤は、重合性単量体組成物中にあらかじめ添加しておいてもよいが、場合によっては、液滴形成後の水性分散媒中に添加してもよい。

30

## 【0040】

分散安定化剤としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物等の金属化合物や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。上記分散安定化剤は1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

40

## 【0041】

上記分散安定化剤の中でも、金属化合物、特に難水溶性の無機水酸化物のコロイドを含有する分散安定化剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、分散安定化剤の洗浄後の残存量が少なく、かつ画像を鮮明に再現することができるので好ましい。

上記難水溶性の金属水酸化物のコロイドは、その個数粒径分布において、小粒径側から起

50

(9)

特開2004-294997

算した個数累計が50%である粒径(Dp50)が0.5 $\mu$ m以下で、上記と同様に小粒径側から起算した個数累計が90%である粒径(Dp90)が1 $\mu$ m以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れるとともにトナーの安定性が低下する場合がある。

【0042】

上記分散安定化剤の量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.1～20重量部である。分散安定化剤の量が0.1重量部未満であると十分な重合安定性を得ることが困難になり、重合凝集物が生成しやすくなる場合があり、一方、20重量部を超えて使用すると、重合後のトナー粒径が細かくなりすぎ、実用的でなくなる場合がある。

【0043】

また、重合に際しては、分子量調整剤を使用することが好ましい。該分子量調整剤としては、例えばt-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類等が挙げられる。これらの中でも2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン-4-チオールが好ましい。上記分子量調整剤は、重合開始前または重合途中に添加することができる。上記分子量調整剤の量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部であり、更に好ましくは0.1～5重量部である。

【0044】

上述した、好ましいコアシェル型トナー粒子を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法によって製造することができる。例えば、スプレードライ法、界面反応法、in situ重合法、相分離法などの方法が挙げられる。具体的には、粉砕法、重合法、会合法又は転相乳化法により得られたトナー粒子をコア粒子として、それに、シェル層を被覆することによりコアシェル型トナー粒子が得られる。この製造方法の中でも、in situ重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

【0045】

in situ重合法によるコアシェル構造を有するカプセル型トナー粒子の製造方法を以下に説明する。

コア粒子が分散している水系分散媒体中に、シェルを形成するための重合性単量体(シェル用重合性単量体)と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェル構造を有するカプセル型トナー粒子を得ることができる。

シェルを形成する具体的な方法としては、コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して重合する方法などを挙げることができる。

シェル用重合性単量体は反応系中に一括して添加しても、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加してもよい。

【0046】

シェル用重合性単量体としては、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0047】

シェル用重合性単量体を添加する際に、水溶性の重合開始剤を添加することがコアシェル構造を有するカプセル型トナー粒子を得やすくなるので好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性重合開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性重合開始剤が移動し、コア粒子表面に重合体(シェル)を形成しやすくなると考えられる。

【0048】

水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(1,1-ビス(ヒドロキシメチル)2-ヒドロキシ

10

20

30

40

50

(10)

特開2004-294997

エチル)プロピオンアミド)等のアゾ系開始剤などを挙げることができる。水溶性重合開始剤の量は、シェル用重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1~50重量部、好ましくは1~30重量部である。

【0049】

重合の際の温度は、好ましくは50℃以上であり、更に好ましくは60~95℃である。また、反応時間は好ましくは1~20時間であり、更に好ましくは2~10時間である。重合終了後に、常法に従い、濾過し、洗浄及び脱水の操作を必要に応じて数回繰り返した後、乾燥することが好ましい。

【0050】

重合によって得られるトナー粒子の水分散液は、分散安定化剤として無機水酸化物等の無機化合物を使用した場合は、酸又はアルカリを添加して、分散安定化剤を水に溶解して、除去することが好ましい。分散安定化剤として、難水溶性無機水酸化物のコロイドを使用した場合は、酸を添加して、水分散液のpHを6.5以下に調整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸、蟻酸、酢酸などの有機酸を用いることができるが、除去効率の大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

水系分散媒中からトナー粒子を濾過脱水する方法は特に制限されない。例えば、遠心濾過法、真空濾過法、加圧濾過法などを挙げることができる。これらのうち遠心濾過法が好適である。

【0051】

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナー粒子及び外添剤、また必要に応じてその他の微粒子をヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いて混合することにより得られる。

【0052】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、本発明の範囲は、かかる実施例に限定されないことはいうまでもない。なお、以下の実施例において、部および％は、特に断りのない限り重量部又は重量％を表す。

【0053】

本実施例では、以下の方法で静電荷像現像用トナーの評価を行った。

(1) 粒径、粒径分布

体積平均粒径(D<sub>v</sub>)、粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径(D<sub>p</sub>)との比(D<sub>v</sub>/D<sub>p</sub>)、及び粒径が4μm以下の着色粒子の個数％は、粒径測定機(ベックマン・コールター社製、機種名「マルチサイザー」)により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径:100μm、媒体:イソトン11、濃度:10%、測定粒子個数:100,000個の条件で行った。

【0054】

(2) 平均円形度

容器中に、静電荷像現像用トナー20mgに、分散媒として0.1%N-10水溶液を100μl加えてなじませた後、イオン交換水10mlを加えて攪拌し、超音波分散機で60W、3分間分散処理を行った。測定時のトナー濃度を3,000~10,000個/μlとなるように調整し、1μm以上の円相当径のトナー粒子1,000~10,000個についてシスメックス社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-2100」を用いて測定した。測定値から平均円形度を求めた。

【0055】

(3) テトラヒドロフラン不溶分

静電荷像現像用トナー1.0gを秤量し、円筒ろ紙(東洋ろ紙製:No.86R、サイズ28×100mm)の入ったソックスレー抽出器に入れ、溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)100mlを用いて5時間浸漬して抽出液を得た。抽出液からTHFを蒸発除去して不揮発成分を得、それを50℃で1時間真空乾燥した後、精秤し、以下の計算式から算出した。

(11)

特開2004-294997

$$\text{THF不溶分量}(\%) = [(T-S) / (T)] \times 100$$

T: トナーサンプル量 (g)

S: 抽出不揮発成分量 (g)

[0056]

## (4) 揮発性成分含有量

以下に示すようなバージ&トラップ/ガスクロマトグラフィー (P&T/GC) 法により、揮発温度が130℃以下の成分の含有量A、及び揮発温度が130℃より高く180℃以下の成分の含有量Bを求めた。

バージ容器に静電荷像現像用トナー0.1gを入れ、キャリアガスとしてヘリウムガスを50ml/分で流しながら、バージ容器を室温から10℃/分の速度で加熱を開始し、130℃の温度で30分間保持して、発生した揮発性成分を-130℃でトラップ管に捕集した。捕集後はバージ容器の温度は室温に戻しておいた。次いで、揮発性成分を捕集したトラップ管を-130℃から280℃まで50℃/分の速度で加熱して、ガスクロマトグラフィーを用いて下記条件で揮発性成分の定量を行い、揮発温度が130℃以下の成分の含有量Aを求めた。同様にして、バージ容器を180℃で30分間保持して、捕集した揮発性成分の定量を行い、揮発温度が130℃よりも高く180℃以下の成分の含有量Bを求めた。

測定装置はアジレント社ガスクロマトグラフ6890 (FID法)、島津C-R7Aクロマトバック、バージ&トラップサンプラーはアジレント社TDS、カラムはJ&W社DB-5 (L=30m, I.D=0.32mm Film=0.25μmを用い以下の条件で測定した。

カラム温度: 50℃ (保持2分) ~ 270℃ (10℃/分昇温)

試料送入温度: 280℃

検出温度: 280℃

キャリアガス: ヘリウムガス、流量: 1ml/分

[0057]

## (5) 静電荷像現像用トナーの酸価

静電荷像現像用トナー1gを、THF100mlに溶解し、濾紙で吸引濾過して不溶成分を除去した後、得られた濾液を更にポアサイズが0.45μmのフィルターを通過させた。この濾液に0.01Nのテトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH) メチルイソブチルケトン (MIBK) 溶液20mlを加えた後、0.01Nの過塩素酸MIBK溶液で滴定した。中和に要した過塩素酸溶液の量より、静電荷像現像用トナーの酸価 (mg KOH/g) を求めた。滴定には、電位差自動滴定装置 (京都電子工業社製、商品名「AT-500N」) を用いた。また、TBAHは、30%メタノール溶液 (東京化成社製、非水滴定用) をMIBKで希釈して0.01N TBAHのMIBK溶液として、過塩素酸は、0.1Nの過塩素酸ジオキサン溶液 (キンダ化学製、非水滴定用) をMIBKで10倍に希釈して0.01N過塩素酸MIBK溶液として用いた。測定は、空気中の水分及び二酸化炭素の影響を受けないように、窒素雰囲気下で行った。

[0058]

## (6) 静電荷像現像用トナーの塩基価

静電荷像現像用トナー1gを、THF100mlに溶解し、濾紙で吸引ろ過して不溶成分を除去した後、得られた溶液を更にポアサイズが0.45μmのフィルターを通過させた。濾液を、(5) で使用したものと同様にして調製した0.01N過塩素酸MIBK溶液で滴定した。中和に要した過塩素酸MIBK溶液の量より、トナー中の塩基価 (mg HCl/g) を求めた。滴定装置は、(5) で用いたものと同等のものを使用し、操作も同様に行った。

[0059]

## (7) 印字温度

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター (18枚機) にコピー用紙をセットし、現像装置に静電荷像現像用トナーを入れ、温度23℃及び湿度50%の (N/N) 環境下で一昼

10

20

30

40

50



(12)

特開2004-294997

夜放置後、5%印字濃度で初期から連続印字を行い、10枚目と10,000枚印字に黒ベタ印字を行い、マクベス式反射型画像濃度測定機を用いて、印字濃度を測定した。

【0060】

(8) 環境耐久性

(7) で用いたプリンターの現像装置にトナーを入れ、温度10℃、湿度20%の(L/L)環境下、温度23℃、湿度50%の(N/N)環境下、温度35℃、湿度80%の(H/H)環境の各環境下で一昼夜放置した後、5%濃度で初期から連続印字を行い、500枚毎に黒ベタ印字と白ベタ印字を行った。評価は、黒ベタ印字で得られた印刷物を、(7) で用いた反射型画像濃度計で測定して、その印字濃度が1.4以上であり、かつ白ベタ印字を途中で停止させ、現像液の感光体上のトナーのカブリを白色度計(日本電色製)で測定し、その数値が1%以下である画質を維持できる連続印字枚数を調べた。最終評価は10,000枚とした。表中に10,000枚以上と記載してあるものは、10,000枚でも上記画質を維持できることを意味する。

10

【0061】

(9) 定着率

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(18枚機)の定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、定着試験を行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度が150℃で安定した後、改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域の、テープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度を1D前、テープ剥離後の画像濃度を1D後とすると、定着率は、下記式から算出することができる。

20

$$\text{定着率}(\%) = (1D\text{後}/1D\text{前}) \times 100$$

なお、テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ(住友スリーエム社製 スコッチメンディングテープ810-3-18)を貼り、500gのスチールローラで押圧して付着させ、次いで、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作のことを意味する。また、画像濃度は、マクベス式反射式画像濃度測定機を用いて測定した。

【0062】

(10) ホットオフセット温度

上記(9)の定着率の測定と同様にして、定着ロールの温度を5℃ずつ変化させて印字し、定着ロール上にトナーが残留して汚れが発生する温度をホットオフセット温度とした。

30

【0063】

実施例1

ステレン81部、n-ブチルアクリレート19部、カーボンブラック(商品名「#25B」、三菱化学(株)製)5部、負帯電制御樹脂(スルホン酸官能基7%品、藤倉化成(株)製、FCA626N)5部、ジビニルベンゼン0.25部、ポリメタクリル酸エステルマクロマー(東亜合成化学社製、商品名「AA6」)0.25部、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール0.8部、及びジペンタエリスリトールヘキサミリステート10部を室温下にてビーズミルにより分散させ、コア用重合性単量体組成物を得た。

40

【0064】

上記とは別途に、イオン交換水250部に塩化マグネシウム10.8部を溶解した塩化マグネシウム水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム6.6部を溶解した水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しつつ徐々に添加し、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調製した。得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液中のコロイドの粒径分布をSALD粒径分布測定機((株)島津製作所製)を用いて測定したところ、粒径は、Dp50(図数粒径分布の50%累積値)が0.35μmであり、Dp90(図数粒径分布の90%累積値)が0.62μmであった。

一方、メチルメタクリレート2部及び水65部を混合し、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。

50

(13)

特開2004-294997

## 【0065】

上述のようにして得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液（コロイド量：4.8部）に、コア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。液滴が安定した後、ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（和光純薬工業社製、商品名「V601」）3部を添加し、次いで15,000rpmで回転するエバラマイルター（荏原製作所（株）製、商品名「MDN303V」）で30分間高剪断攪拌して、更に小さいコア用重合性単量体組成物の液滴を形成させた。

## 【0066】

液滴が形成されたコア用単量体組成物が分散した水酸化マグネシウムコロイド分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、昇温して重合反応を開始し、温度が90℃となったときに一定温度となるように制御して、重合転化率がほぼ100%に達した後、前記シェル用重合性単量体の水分散液、及びイオン交換水20部に溶解した水溶性開始剤（和光純薬工業（株）製、商品名「VA-086」）（2,2'-アゾビス（2-メチル-N（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド）0.3部を反応器に添加した。重合反応を4時間継続した後、反応を停止し、コアシェル型のトナー粒子の水分散液を得た。

## 【0067】

上述のようにして得られたトナー粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸を添加してpHを5以下に調整して酸洗浄を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化して水洗浄を行った。次いで、再度、脱水及び水洗浄を数回繰り返して行い、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて40℃の温度で2昼夜乾燥を行い、体積平均粒径（Dv）が6.4μm、粒径分布（Dv/Dp）が1.21、平均円形度が0.98のトナー粒子を得た。

上述のようにして得られたトナー粒子100部に、疎水化度が65%であり、体積平均粒径が12nmのシリカ0.5部と、体積平均粒径が50nmのシリカ2部を添加しヘンシェルミキサーを用いて1,400rpmの回転数で10分間混合し、本発明の静電荷像現像用トナーを得た。

得られた静電荷像現像用トナーについて、上述した評価を行った。評価結果を表1に示す。

## 【0068】

実施例2

スチレン、n-ブチルアクリレート、及び2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン-4-チオールを、それぞれ89部、11部及び1.8部とした以外は実施例1と同様に操作を行い、体積平均粒径（Dv）が6.5μm、粒径分布（Dv/Dp）が1.19、平均円形度が0.97のトナー粒子を得た。

得られたトナー粒子について実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表1に示す。

## 【0069】

比較例1

スチレン及びn-ブチルアクリレートの量を、それぞれ80.5部及び19.5部とし、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン-4-チオールに代えてt-ブチルメルカプタン0.8部を用い、ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）に代えてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製、商品名「パーブチルO」）5部を用いた以外は実施例1と同様に操作を行い、体積平均粒径（Dv）が7.3μm、粒径分布（Dv/Dp）が1.22、平均円形度が0.98のトナー粒子を得た。

得られたトナー粒子について実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表2に示す。

## 【0070】

(14)

特開2004-294997

**比較例2**

下記成分を65℃に加温して十分に溶解分散し、重合性単量体組成物とした。

スチレン	90部
2-エチルヘキシルアクリレート	9部
メチルメタクリレート	1部
カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25」）	5部
ジ-tert-ブチル-サリチル酸金属化合物	0.5部
ポリエステル樹脂	5部
エステル系ワックス（融点：60℃）	10部
ジビニルベンゼン	0.05部

10

また、水500部にリン酸カルシウム10部を微分散させ、65℃に昇温し、水系分散媒を得た。

**【0071】**

上記で調製した水系分散媒を高速回転剪断搅拌机クレアミックス（エム・テック社製）で、高撹拌下に、上記で調製した重合性単量体組成物を投入して10分間、液滴の形成を行った。次いで、重合開始剤として2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）4部を添加し、さらに5分間液滴の形成を行った。液滴の形成終了後、これを撹拌器を備えた反応器に移し、内温65℃で重合反応を行った。転化率が90%になった時点で、ベンゾイルパーオキサイド1部を60秒間かけて添加した。

**【0072】**

20

次いで、重合温度を75℃に昇温し、加熱撹拌を5時間継続して重合を完了した。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、希塩酸を添加して分散剤を溶解し、固液分離、水洗、ろ過、乾燥することにより、体積平均粒径（Dv）が6.7μm、粒径分布（Dv/Dp）が1.24、平均円形度が0.98のトナー粒子を得た。

得られたトナー粒子100部と、BET法による比表面積が100m<sup>2</sup>/gである疎水性酸化チタン微粉体1.0部とを混合し、負帯電性静電荷現像用トナーを得た。得られた静電荷現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表2に示す。

**【0073】**

30

**比較例3**

イオン交換水709部に、0.1M-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液451部を投入し、60℃に加温した後、1.0M-CaCl<sub>2</sub>水溶液67.7部を徐々に転化してCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む水系媒体を得た。

スチレン	85部
2-エチルヘキシルアクリレート	15部
カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25」）	5部
スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル （85：5：10）分子量（Mw=58,000）	2.5部
パラフィンワックス（sp.70℃）	30部
ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物	2.5部

40

**【0074】**

上記処方を用いて60℃に加温し、TK式ホモミキサー（特殊機化工業社製）を用いて12,000rpmにて均一に分散、溶解した。これに、重合開始剤2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）5部、及びジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート0.5部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。上述した水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、窒素雰囲気下においてTK式ホモミキサーにて9,000rpmで20分間撹拌し、トナー粒子サイズの懸濁液滴を形成させた。次いで、バドル撹拌器で撹拌しつつ、60℃で4時間反応させた。この時点での重合転化率は95%であった。次いで、水蒸気の還流を停止し、液温を80℃とし、更に10時間撹拌を続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えてCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を溶解し、ろ過、水洗、乾燥

50

(15)

特開2004-294997

してトナー粒子を得た。得られたトナー粒子を45℃、50mmHgの減圧下で12時間脱気処理を行い、体積平均粒径(D<sub>v</sub>)が7.2μm、粒径分布(D<sub>v</sub>/D<sub>p</sub>)が1.20、平均円形度が0.97のトナー粒子を得た。

得られたトナー粒子100部と、BET法による比表面積が100m<sup>2</sup>/gである疎水化シリカ0.7部とを混合し、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表2に示す。

[0075]

[表1]

	実施例1	実施例2
トナー特性		
体積平均粒径 D <sub>v</sub> (μm)	6.4	6.5
粒径分布(D <sub>v</sub> /D <sub>p</sub> )	1.21	1.19
平均円形度	0.98	0.97
THF不溶成分含有量(%)	27.6	18.9
揮発性成分含有量A(ppm)	30	20
揮発性成分含有量B(ppm)	40	30
A+B	70	50
A/B	0.8	0.7
トナーの酸価 (mgKOH/g)	2.7	2.3
トナーの塩基価 (mgHCl/g)	0.1	0.4
画質特性		
印字濃度 初期	1.67	1.62
10,000枚後	1.61	1.57
環境耐久性 L/L	10,000以上	10,000以上
N/N	10,000以上	9,000
H/H	10,000以上	7,500
定着率(%)	93	96
ホットオフセット温度(℃)	200	200

[0076]

[表2]

(16)

特開2004-294997

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
トナー特性			
体積平均粒径 $D_v(\mu m)$	7.3	6.7	7.2
粒径分布 ( $D_v/D_p$ )	1.22	1.35	1.24
平均円形度	0.98	0.98	0.97
THF 不溶成分含有量 (%)	12.1	22	63
揮発性成分含有量 A (ppm)	80	120	40
揮発性成分含有量 B (ppm)	260	180	30
A + B	340	300	70
A / B	0.3	0.7	1.3
トナーの酸価 (mgKOH/g)	3.1	7.6	5.5
トナーの塩基価 (mgHCl/g)	0.1	0.9	0.6
画質特性			
印字濃度 初期	1.61	1.59	1.55
10,000 枚後	1.44	1.09	1.21
環境耐久性 L/L	7,000	8,000	7,000
N/N	6,500	7,000	6,500
H/H	6,000	6,500	6,000
定着率 (%)	92	70	80
ホットオフセット温度 (°C)	200	200	160

【0077】

30

表1にトナーの評価結果から、以下のことがわかる。

体積平均粒径が本発明で規定する範囲外であり、揮発性成分含有量B、A+Bが本発明で規定する範囲外である、比較例1の静電荷像現像用トナーは、10,000枚印字後の印字濃度が低く、環境耐久性が良好でないものであった。

揮発性成分含有量A、B及びA+Bが本発明で規定する範囲外である、比較例2の静電荷像現像用トナーは、10,000枚印字後の印字濃度が低く、環境安定性が悪いものであった。

体積平均粒径が本発明で規定する範囲外であり、THF不溶分量が本発明で規定する範囲外であり、揮発性成分含有量の比、A/Bが本発明で規定する範囲外である、比較例3の静電荷像現像用トナーは、10,000枚印字後の印字濃度が低く、環境安定性が悪く、定着率が低く、ホットオフセット温度が低いものであった。

40

これに対し、本発明の実施例1及び2の静電荷像現像用トナーは、環境耐久性に優れ、オフセット温度が高く、定着率が高く、印字濃度が高いものである。

【0078】

【発明の効果】

本発明により、低温での定着率が高く、ホットオフセットが発生し難く、長期間に亘って連続印字を行っても、印字濃度が高く環境による影響の少ない静電荷像現像用トナーが提供される。